

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 949 347 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
13.10.1999 Bulletin 1999/41

(51) Int Cl.⁶: **C22C 38/34**

(21) Numéro de dépôt: **99400728.4**

(22) Date de dépôt: **25.03.1999**

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorité: **31.03.1998 FR 9804088**

(71) Demandeur: **INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
92500 Rueil Malmaison (FR)**

(72) Inventeurs:

- **Lecour, Philippe**
78130 Les Mureaux (FR)
- **Longaygue, Xavier**
78590 Nolsy Le Roi (FR)
- **Ropital, François**
92500 Rueil Malmaison (FR)

(54) **Utilisation d'aciers faiblement alliés dans des applications impliquant des propriétés anti-cokage**

(57) Pour fabriquer des éléments de fours, de réacteurs ou de conduites sur les parois desquels peut apparaître du coke, on utilise des aciers de composition adaptée à la résistance au cokage, qui comprennent, en poids, au plus 0,25 % de C, de 1,5 à 5 % de Si, de 4 à 10 % de Cr, de 0,5 à 2 % de Mo, de 0,3 à 1 % de Mn, au plus 0,030 % de S et au plus 0,03 % de P, le

complément à 100% étant essentiellement du fer. Les compositions nouvelles d'aciers utilisables dans ces applications sont celles qui comprennent, en poids, au plus 0,25 % de C, de plus de 2,5 à 5 % de Si, de 4 à 10 % de Cr, de 0,5 à 2 % de Mo, de 0,3 à 1 % de Mn, au plus 0,03 % de S et au plus 0,03 % de P, le complément à 100% étant essentiellement du fer.

EP 0 949 347 A1

Description

[0001] La présente invention concerne l'utilisation d'aciers faiblement alliés dans des applications impliquant des propriétés anti-cokage. Ces aciers sont destinés notamment à la fabrication d'éléments d'appareillages tels que des réacteurs, des fours ou des conduites ou au recouvrement de tels appareillages utilisés notamment dans des procédés de raffinage ou de pétrochimie, ces aciers ayant une résistance au cokage améliorée.

[0002] L'invention concerne également des compositions nouvelles de tels aciers présentant une résistance au cokage améliorée.

[0003] Le dépôt carboné qui se développe dans les fours lors de la conversion des hydrocarbures est généralement appelé coke. Ce dépôt de coke est néfaste dans les unités industrielles. En effet, la formation du coke sur les parois des tubes et des réacteurs entraîne notamment une diminution des échanges thermiques, des bouchages importants et donc une augmentation des pertes de charge. Pour conserver une température de réaction constante, il peut être nécessaire d'augmenter la température des parois, ce qui risque d'entraîner un endommagement de l'alliage constitutif de ces parois. On observe aussi une diminution de la sélectivité des installations et par conséquent du rendement.

[0004] On connaît la demande JP-A-03/10 4843 qui décrit un acier réfractaire anti-cokage pour tube de four de craquage à l'éthylène. Mais cet acier comporte plus de 15 % de chrome et de nickel et au moins 0,4 % de manganèse. Cet acier est développé pour limiter la formation du coke entre 750 et 900 °C pour le craquage de l'éthylène. On connaît également le brevet US-A-5 693 155 concernant des procédés pétrochimiques utilisant des aciers inoxydables peu cokants. Ces aciers contiennent au moins 10 % de nickel et au moins 10 % de chrome. Du fait de ces teneurs en chrome et en nickel, ces aciers sont plus coûteux que ceux de la présente invention.

[0005] Selon l'invention, pour obtenir une bonne résistance au cokage dans la fabrication d'éléments de fours, de réacteurs ou de conduites, on utilise un acier de composition déterminée comprenant :

- au plus 0,25 % de C,
- de 1,5 à 5 % de Si,
- de 4 à 10 % de Cr,
- de 0,5 à 2 % de Mo,
- de 0,3 à 1 % de Mn,
- au plus 0,03 % de S et
- au plus 0,03 % de P,
- le complément à 100% étant essentiellement du fer.

[0006] Les aciers utilisés dans l'invention peuvent comprendre en outre :

- au plus 0,1 % de Nb,
- au plus 0,40 % de V,
- au plus 0,10 % de N,
- au plus 0,05 % d'Al et
- au plus 0,4 % de Ni.

[0007] Plus particulièrement dans l'invention, on utilisera un acier qui comprend : - environ 0,1 % de C,

- de 1,5 à 3 % de Si,
- environ 9 % de Cr,
- environ 1 % de Mo,
- environ 0,5 % de Mn et
- au plus 0,40 % de V,
- le complément à 100% étant essentiellement du fer.

[0008] On pourra encore utiliser un acier qui comprend plus particulièrement :

- environ 0,1 % de C,
- de plus de 3 à 5 % de Si,
- environ 9 % de Cr,
- environ 1 % de Mo,
- environ 0,5 % de Mn et
- au plus 0,40 % de V,
- le complément à 100% étant essentiellement du fer.

[0009] On peut selon l'invention fabriquer de toute pièce des éléments destinés à la fabrication de fours de réacteurs ou de conduites. Ces aciers peuvent être élaborés par les méthodes classiques de fonderie et de moulage, puis mis en forme par les techniques usuelles pour fabriquer par exemple des tôles, des grilles, des tubes, des profilés, des viroles ou des plaques. Ces produits semi-finis peuvent être utilisés pour construire les parties principales des fours, des réacteurs ou des conduites, ou seulement des parties accessoires ou auxiliaires de ceux-ci.

[0010] Selon la présente invention on peut aussi utiliser ces aciers sous forme de poudres pour effectuer des revêtements des parois internes de fours, de réacteurs ou de conduites. On procède alors au recouvrement des parois internes d'un four, d'un réacteur ou d'une conduite par au moins une technique choisie parmi la co-centrifugation, la technique du « plasma », la technique PVD (« Physical Vapor Deposition »), la technique CVD (« Chemical Vapor Deposition »), la technique électrolytique, la technique « overlay » et le placage.

[0011] Les appareillages ou les éléments fabriqués en utilisant les aciers de composition définie plus haut peuvent être destinés à des procédés de raffinage ou de pétrochimie se déroulant à des températures de 350 à 1100 °C, par exemple, le craquage catalytique ou thermique et la déshydrogénation.

[0012] Par exemple, pendant la réaction de reformage catalytique, qui permet d'obtenir du reformat à des températures de 450 à 650 °C, une réaction secondaire provoque la formation de coke. Cette formation de coke est catalytiquement activée par la présence de nickel, de fer et/ou de leurs oxydes.

[0013] Une autre application peut être le procédé de déshydrogénation de l'isobutane qui permet d'obtenir de l'isobutène à des températures de 550 à 700 °C.

[0014] L'invention porte également sur les aciers nouveaux que l'on peut utiliser dans les applications décrites ci-dessus.

[0015] Ces aciers sont définis d'une manière générale par le fait qu'ils comprennent :

- au plus 0,25 % de C,
- de plus de 2,5 à 5 % de Si,
- de 4% à 10 % de Cr,
- de 0,5 à 2 % de Mo,
- de 0,3 à 1 % de Mn,
- au plus 0,03 % de S,
- au plus 0,03 % de P,
- le complément à 100%. étant essentiellement du fer.

[0016] Ces aciers peuvent comprendre en outre :

- au plus 0,1 % de Nb,
- au plus 0,40 % de V,
- au plus 0,10 % de N,
- au plus 0,05 % d'Al et
- au plus 0,4 % de Ni.

[0017] Dans une première variante de l'invention, l'acier peut avoir la composition suivante :

- environ 0,1 % de C,
- de plus de 2,5 à 3 % de Si,
- environ 9 % de Cr,
- environ 1 % de Mo,
- environ 0,5 % de Mn,
- au plus 0,40 % de V,
- le complément à 100% étant essentiellement du fer.

[0018] Dans une autre variante de l'invention, l'acier peut avoir la composition suivante :

- environ 0,1 % de C,
- de plus de 3 à 5 % de Si,
- environ 9 % de Cr,
- environ 1 % de Mo,
- environ 0,5 % de Mn,
- au plus 0,40 % de V,
- le complément à 100% étant essentiellement du fer.

[0019] L'invention sera mieux comprise et ses avantages apparaîtront plus clairement à la lecture des exemples et des essais, nullement limitatifs, qui suivent, illustrés par les figures ci-annexées, parmi lesquelles :

- la figure 1 montre les courbes de cokage de différents aciers au cours d'une réaction de reformage catalytique ; et
- la figure 2 montre des courbes de cokage pour différents aciers pour une réaction de déshydrogénation de l'isobutane.

Compositions des aciers

[0020] La composition des aciers testés dans les exemples suivants est donnée dans le tableau 1 ci-après. Ces aciers ont une structure bainitique ou martensitique revenue.

TABLEAU 1

ACIERS	C	Si	Mn	Mo	Cr	S	P	V
A9*	0,10	0,5	0,6	1,0	9,2	0,015	<0,04	<0,04
A5*	0,11	0,5	0,6	1,1	5,1	0,045	<0,04	<0,04
B1	0,10	1,6	0,6	1,1	9,1	0,015	<0,04	<0,04
B11	0,12	2,7	0,5	1,1	9,3	0,010	<0,04	<0,04
B2	0,10	3,5	0,6	1,0	9,2	0,015	<0,04	<0,04
B21	0,12	4,4	0,5	1,1	9,4	0,010	<0,04	<0,04
B3	0,11	5	0,6	1,1	9,0	0,015	<0,04	<0,04
C1	0,11	1,5	0,6	1,1	5,0	0,015	<0,04	<0,04

* A9 et A5 sont des aciers standards utilisés couramment pour la fabrication de fours, de réacteurs ou d'éléments de réacteurs.

[0021] Pour les tests réalisés comme décrit dans les exemples 1 et 2, les échantillons d'acier sont préparés comme indiqué ci-après :

- Les échantillons sont découpés par électro-érosion, puis polis au papier SiC # 180, pour assurer un état de surface standard et enlever la croûte d'oxyde qui a pu se former lors du découpage.
- On effectue un dégraissage dans un bain de CCl_4 , puis dans un bain d'acétone et enfin dans un bain d'éthanol.

Exemple 1

[0022] Les différents alliages du tableau ont été testés dans un réacteur de reformage catalytique de naphtha à 600 °C, réalisée avec un rapport molaire hydrogène/hydrocarbures de 6/1. La réaction de reformage catalytique permet d'obtenir le reformat. Une réaction secondaire est la formation de coke. Aux températures utilisées pour ce procédé, le dépôt de coke est principalement constitué de coke d'origine catalytique.

[0023] Le protocole opératoire utilisé pour la réalisation des essais est le suivant :

- Les échantillons préparés comme décrit plus haut sont suspendus au bras d'une thermobalance.
- Le réacteur tubulaire est ensuite fermé. La montée en température est réalisée sous argon.
- Le mélange réactionnel constitué de naphtha, d'hydrogène et d'argon est injecté dans le réacteur.
- La microbalance permet de mesurer en continu le gain de masse sur l'échantillon.

[0024] La figure 1 montre un graphique ayant en abscisses le temps en heures et en ordonnées la masse de coke qui se forme sur l'échantillon en cours de réaction, masse donnée en grammes par mètre carré (g/m^2). Les courbes 1 et 2 sont relatives aux aciers A5 et A9, la courbe 3 à l'acier C1, l'ensemble des courbes 4 aux aciers B1, B2 et B3. La courbe correspondant à l'acier B11 n'a pas été représentée ; elle serait placée entre les courbes correspondant aux aciers B1 et B2. De même, la courbe correspondant à l'acier B21 n'a pas été représentée ; elle serait placée entre les courbes correspondant aux aciers B2 et B3.

[0025] Il est clair que, pour les échantillons d'aciers selon l'invention (représentés par la courbe 3 et l'ensemble des courbes 4), particulièrement pour les aciers B1, B11, B2, B21 et B3, le taux de cokage est réduit par rapport à celui observé pour les échantillons d'aciers standards A5 et A9 (courbes 1 et 2).

Exempl 2

[0026] Un second test a été effectué dans une réaction de déshydrogénation de l'isobutane en isobutène, à une température d'environ 650 °C et avec un rapport molaire hydrogène/ hydrocarbures de 3/1. Le protocole de préparation des échantillons d'acier est celui décrit plus haut et le protocole de test est le même que celui de l'exemple 1.

[0027] La figure 2 montre que le cokage des échantillons d'aciers standards A5 et A9, représenté respectivement par les courbes 5 et 6, est nettement supérieur au cokage des échantillons d'aciers B1, B2 et B3, représenté par l'ensemble des courbes 8, et à celui de l'acier C1, représenté par la courbe 7. La courbe correspondant à l'acier B11 n'a pas été représentée ; elle serait placée entre les courbes correspondant aux aciers B1 et B2. De même, la courbe correspondant à l'acier B21 n'a pas été représentée ; elle serait placée entre les courbes correspondant aux aciers B2 et B3.

[0028] Pour ce second test, tous les aciers de la présente invention, qui contiennent du silicium, ont un taux de cokage inférieur à celui des aciers standards qui ne contiennent pas de proportions significatives de cet élément.

[0029] Enfin, il faut noter les bonnes caractéristiques mécaniques en température des aciers B1, B2 et B3, ainsi que celles des aciers B11 et B21, selon l'invention. Les valeurs mesurées sont quasiment les mêmes pour chacun des cinq aciers. Elles sont données dans le tableau 2 ci-dessous, dans lequel la colonne 1 correspond à la température de l'échantillon, la colonne 2 à la contrainte à la limite élastique, la colonne 3 à la contrainte à la rupture, la colonne 4 à l'allongement à la rupture et la colonne 5 correspond à la contrainte pour laquelle la rupture intervient lors du test de fluage après 100 000 heures.

TABLEAU 2

-1-	-2-	-3-	-4-	-5-
T (°C)	Re (MPa)	Rm (MPa)	A (%)	t _{rup} 100 000 (MPa)
500	180	410	40	350
650	160	390	40	160

Revendications**1. Utilisation d'un acier comprenant :**

- au plus 0,25 % de C,
- de 1,5 à 5 % de Si,
- de 4 à 10 % de Cr,
- de 0,5 à 2 % de Mo,
- de 0,3 à 1 % de Mn,
- au plus 0,03 % de S et
- au plus 0,03 % de P,
- le complément à 100% étant essentiellement du fer,

dans la fabrication d'éléments de fours, de réacteurs ou de conduites.

2. Utilisation selon la revendication 1 dans laquelle l'acier comprend en outre :

- au plus 0,1 % de Nb,
- au plus 0,40 % de V,
- au plus 0,10 % de N,
- au plus 0,05 % d'A1 et
- au plus 0,4 % de Ni.

3. Utilisation selon l'une des revendications 1 et 2 dans laquelle l'acier comprend :

- environ 0,1 % de C,
- de 1,5 à 3 % de Si,

- environ 9 % de Cr,
 - environ 1 % de Mo,
 - environ 0,5 % de Mn et
 - au plus 0,40 % de V,
 - le complément à 100% étant essentiellement du fer.
4. Utilisation selon l'une des revendications 1 et 2 dans laquelle l'acier comprend :
- environ 0,1 % de C,
 - de plus de 3 à 5 % de Si,
 - environ 9 % de Cr,
 - environ 1 % de Mo,
 - environ 0,5 % de Mn et
 - au plus 0,40 % de V,
 - le complément à 100% étant essentiellement du fer.
5. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 4 dans laquelle on fabrique de toute pièce un élément entrant dans la confection de fours, de réacteurs ou de conduites.
6. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 4 dans laquelle on procède au recouvrement des parois internes d'un four, d'un réacteur ou d'une conduite par au moins une technique choisie parmi la co-centrifugation, la technique du « plasma », la technique PVD (« Physical Vapor Deposition »), la technique CVD (« Chemical Vapor Deposition »), la technique électrolytique, la technique « overlay » et le placage.
7. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 6 à la fabrication des fours, de réacteurs ou de conduites, en totalité ou en partie, destinés à des procédés de raffinage ou de pétrochimie se déroulant à des températures de 350 à 1100 °C.
8. Utilisation selon la revendication 7 caractérisée en ce que ledit procédé comporte une réaction de reformage catalytique de naphta à des températures de 450 à 650 °C.
9. Utilisation selon la revendication 7 caractérisée en ce que ledit procédé comporte une réaction de déshydrogénation de l'isobutane à des températures de 550 à 700 °C.
10. Acier utilisable selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisé en ce qu'il comprend :
- au plus 0,25 % de C,
 - de plus de 2,5 à 5 % de Si,
 - de 4 à 10 % de Cr,
 - de 0,5 à 2 % de Mo,
 - de 0,3 à 1 % de Mn,
 - au plus 0,03 % de P et
 - au plus 0,03 % de P,
 - le complément à 100% étant essentiellement du fer.
11. Acier selon la revendication 10 caractérisé en ce qu'il comprend en outre :
- au plus 0,1 % de Nb,
 - au plus 0,40 % de V,
 - au plus 0,10 % de N,
 - au plus 0,05 % d'Al et
 - au plus 0,4 % de Ni.
12. Acier selon l'une des revendications 10 et 11 caractérisé en ce qu'il comprend :
- environ 0,1 % de C,
 - de plus de 2,5 à 3 % de Si,
 - environ 9 % de Cr,

- environ 1 % de Mo,
- environ 0,5 % de Mn et
- au plus 0,40 % de V,
- le complément à 100% étant essentiellement du fer.

5

13. Acier selon l'une des revendications 10 et 11 caractérisé en ce qu'il comprend :

- environ 0,1 % de C,
- de plus de 3 à 5 % de Si,
- environ 9 % de Cr,
- environ 1 % de Mo,
- environ 0,5 % de Mn et
- au plus 0,40 % de V,
- le complément à 100% étant essentiellement du fer.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

FIG.1

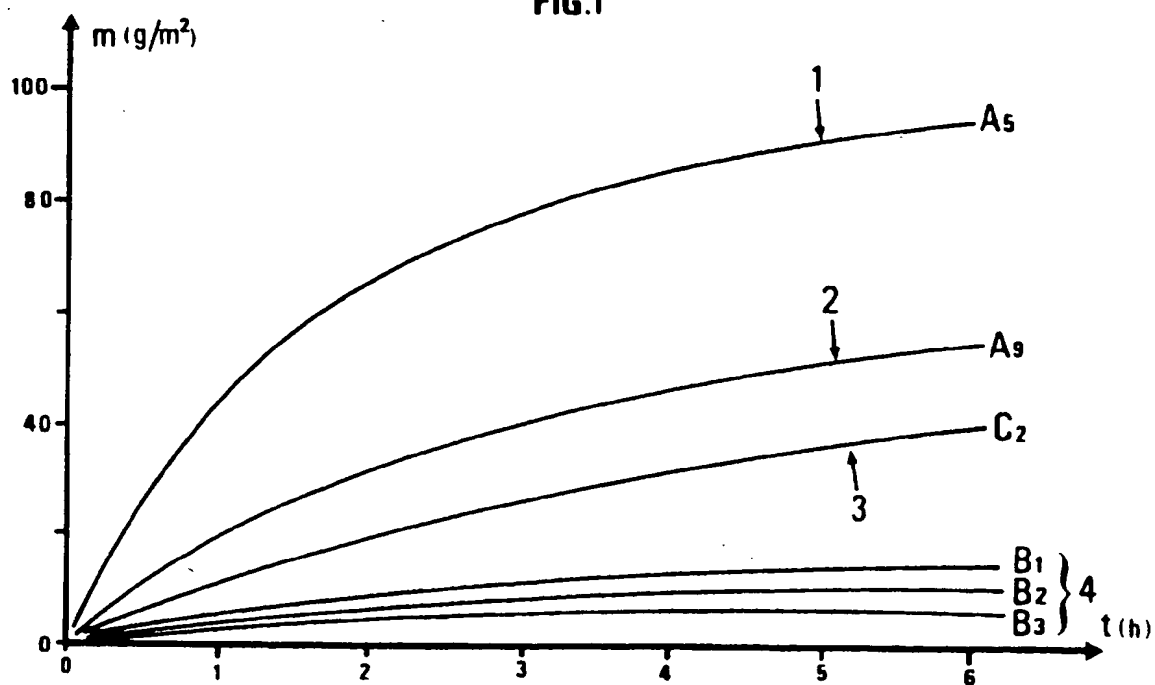
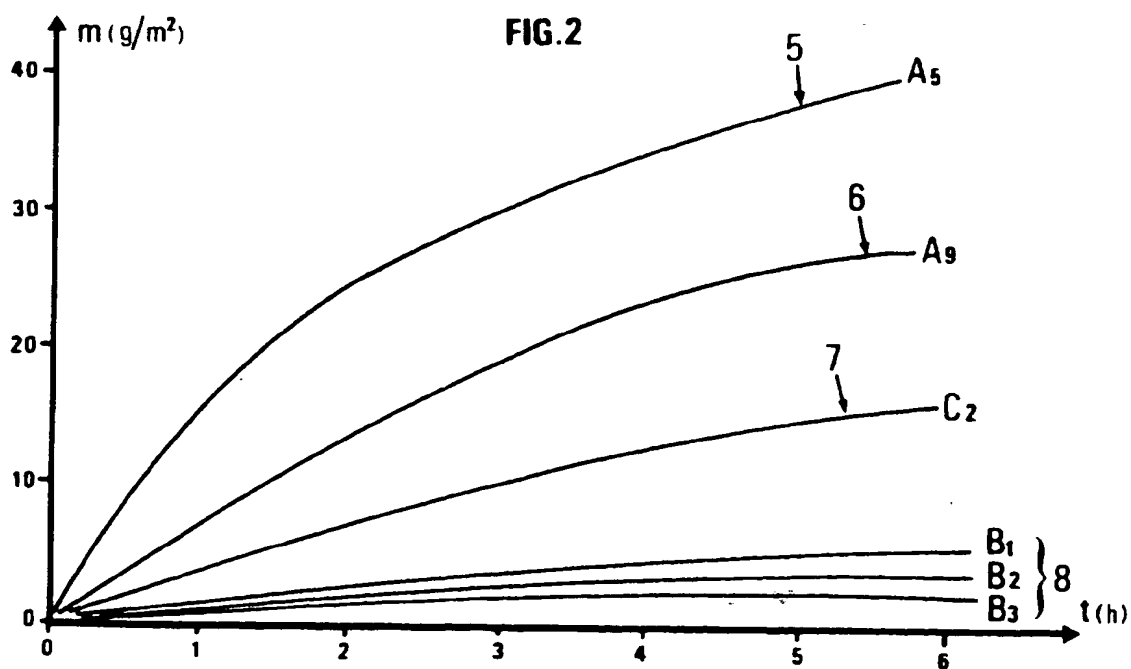


FIG.2





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 99 40 0728

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CI.6)
X	EP 0 338 133 A (KAWASAKI STEEL CORPORATION) 25 octobre 1989 * le document en entier *	1,2	C22C38/34
X	US 4 790 977 A (DANIELS ET AL.) 13 décembre 1988 * le document en entier *	1	
X	US 1 456 088 A (P.ARMSTRONG) 22 mai 1923 * le document en entier *	1	
A	US 4 141 724 A (BRICKNER ET AL.) 27 février 1979 * revendications 1-4 *	1,2	
A	US 3 455 681 A (MOSKOWITZ ET AL.) 15 juillet 1969 * le document en entier *	1,2	
A	FR 627 628 A (KAMISHIMA) 8 octobre 1927 * le document en entier *	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CI.6)
			C22C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 30 juin 1999	Examineur Lippens, M
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1503 03 82 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 99 40 0728

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

30-06-1999

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 338133 A	25-10-1989	JP 1268846 A	26-10-1989
		JP 1794214 C	14-10-1993
		JP 4080110 B	17-12-1992
		AU 605003 B	03-01-1991
		AU 2738888 A	26-04-1990
		AU 4874390 A	10-05-1990
		AU 618164 B	12-12-1991
		AU 4874490 A	10-05-1990
		CA 1325533 A	28-12-1993
		CA 1331106 A	02-08-1994
		DE 3889905 D	07-07-1994
		DE 3889905 T	15-09-1994
		KR 9310327 B	16-10-1993
		US 5011656 A	30-04-1991
US 4790977 A	13-12-1988	AT 89331 T	15-05-1993
		CA 1322677 A	05-10-1993
		DE 3880936 A	17-06-1993
		DE 3880936 T	14-10-1993
		EP 0306758 A	15-03-1989
		IN 171422 A	10-10-1992
		JP 1100241 A	18-04-1989
		JP 1831240 C	15-03-1994
		JP 5034414 B	24-05-1993
US 1456088 A	22-05-1923	AUCUN	
US 4141724 A	27-02-1979	CA 1114655 A	22-12-1981
US 3455681 A	15-07-1969	FR 1517767 A	27-06-1968
		GB 1112632 A	
FR 627628 A	08-10-1927	AUCUN	

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82